

## 明細書

## 末端カルボキシル基を有するラクトン系ポリエステル不飽和单量体の製造方法

## 技術分野

本発明は、末端カルボキシル基を有するラクトン系ポリエステル不飽和单量体の製造法に関する。

## 背景技術

自動車、電気・電子、建築等の広範な産業分野において汎用されている重要な産業資材として、光硬化レジスト材料、熱硬化性塗料、接着剤、架橋材、紙や繊維や皮革の改質剤等の高機能材料が挙げられる。

高機能材料の重要な原料または中間体として、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体が、広範囲に用いられている。所望の製品物性を持った高機能材料を得るために、用途に応じて、最も適したカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和单量体を選択する必要がある。

これらカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和单量体の中でも、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン付加物のような、分子鎖の一端にラジカル重合性不飽和基、他端にカルボキシル基を有するポリエステル不飽和单量体は、ポリマー連鎖中にさまざまな構造を導入できることから、重要であり、その経済的で効率的な製造法が求められていた。

従来、末端カルボキシル基を有するポリエステル不飽和单量体の製造法としては、塩基の存在下に不飽和カルボン酸のハロゲン化物または活性エステル化物または酸無水物と、 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸とを反応させる方法、及び不飽和カルボン酸と $\omega$ -ハロゲンカルボン酸とを反応させる方法が挙げられる。しかし、これらの方法では一般に原料が高価であったり、大量の副生成物除去工程が必要とな

る。

また、特開昭60-67446号公報には、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンを、酸性触媒の存在下で反応させる方法が報告されている。しかしこの方法では、反応初期に生成するカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和单量体にカプロラクトンが多数付加した長鎖ポリエステルの、残存カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和单量体との反応速度が遅いため、原料カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和单量体の転化率を充分高くして、所望のラクトン付加量を有する実用的な品質の製品を得るには長時間を要することから、熱履歴により色相等の品質が悪化しがちで製造効率が悪いという問題があった。

一方、反応を早めるために酸性触媒の量を増やすと製品色相に悪影響を及ぼす上、さらに副反応生成物が増加して製品の純度が低下するという欠点が生じた。

## 発明の開示

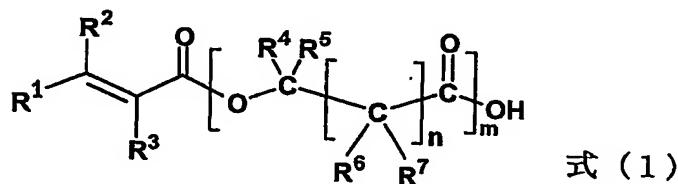
本発明の目的は、実用的な品質の末端カルボキシル基を有するラクトン系ポリエステル不飽和单量体を低成本で製造する方法を提供することである。

本発明者らは、前記課題を解決するため銳意研究を行った結果、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンとを、特定の量の水の共存下に酸性触媒を用いて反応させることにより、原料であるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体の転化率を向上させることができ、減圧脱低沸（反応）工程と組み合わせることで実用的な品質の末端カルボキシル基を有するラクトン系ポリエステル不飽和单量体を低成本で得ることが出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

なお、減圧脱低沸（反応）とは、減圧脱低沸条件下に脱水反応を行うことにより、添加した水により副生した水開始ラクトンオリゴマーとカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体との間にエステル結合を形成させて、水開始ラ

クトンオリゴマーを実用上問題の無い量、すなわち水酸基価が5.0 mg KOH / g 以下まで低減させる反応のことである。

すなわち、本発明は、第1に、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンとを、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンとの合計100重量部に対し1～50重量部の水を添加の上、酸性触媒を用いて反応させ、続いて減圧脱低沸条件下に脱水反応を行うことにより、副生した水開始ラクトンオリゴマーとカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体との間にエステル結合を形成させて水酸基価を5.0 mg KOH / g 以下まで低減することを特徴とする、構造式(1)のラクトン系ポリエスチル不飽和单量体の製造方法を提供する。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコキシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基、ハロゲン原子より選ばれる置換基を表す。又、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は互いに結合して1または2以上の環を形成してもよい。nは1から7の整数、mは1から100の整数である。)

本発明は、第2に、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びイタコン酸からなる群から選ばれる1種以上である本発明の1に記載のラクトン系ポリエスチル不飽和单量体の製造方法を提供する。

本発明は、第3に、環状ラクトンが、ε-カプロラクトン、トリメチル-ε-

カプロラクトン、モノメチル- $\varepsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン及び $\delta$ -バレロラクトンからなる群から選ばれる1種以上である本発明の第1又は2に記載のラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造方法を提供する。

本発明は、第4に、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体の残存下に減圧脱低沸条件下に脱水反応を行うことにより、水開始ラクトンオリゴマーとカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体との間にエステル結合を形成させて水酸基価を5.0mg KOH/g以下まで低減する本発明の第1～3のいずれか1項に記載のラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた生成物のGPCピークプロファイルである。

第2図は、実施例1で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

第3図は、実施例2で得られた生成物のGPCピークプロファイルである。

第4図は、実施例2で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

第5図は、実施例3で得られた生成物のGPCピークプロファイルである。

第6図は、実施例3で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

第7図は、実施例4で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

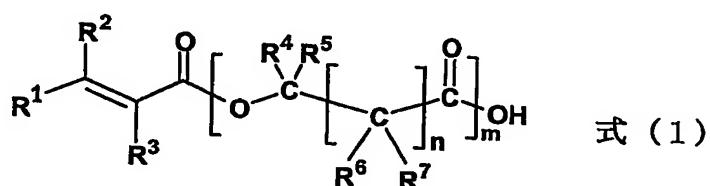
第8図は、比較例1で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

第9図は、実施例4および比較例1の合成時の残アクリル酸量の経時変化の比較プロットである。

第10図は、実施例4および比較例1で得られた生成物のGPCピークプロファイルの比較プロットである。

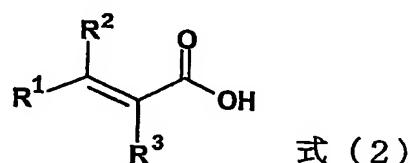
#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計100重量部に対し1～50重量部の水を添加の上、酸性触媒を用いて反応させ（水添加反応工程）、続いて減圧脱低沸（反応）させる（減圧脱低沸（反応）工程）ことでラクトン系ポリエステル不飽和単量体を製造する。この製造方法は従来法に比べ安価であり、又、構造式（1）のm値の平均が2.5以下であるラクトン系ポリエステル不飽和単量体が得られる。



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコキカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリオキシ基、ハロゲン原子より選ばれる置換基を表す。又、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は互いに結合して1または2以上の環を形成してもよい。m個のR<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立で、互いに同じでも異なってもよい。R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は互いに同じでも異なってもよい。m×n個のR<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立で、互いに同じでも異なってもよい。nは1から7の整数、mは1から100の整数である。）

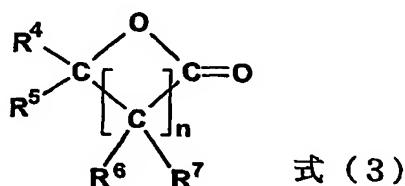
本発明で使用されるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、式（2）に示した構造の化合物を例示することができる。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコキシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基より選ばれる置換基を表す。又、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は互いに結合して1または2以上の環を形成してもよい。)

カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、1-シクロヘキセン-1-カルボン酸、1-シクロペンテン-1-カルボン酸、これらの置換体などが挙げられるが、これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

本発明で使用しうる環状ラクトンとしては、以下の式(3)で示される構造をもつものを挙げることができる。



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は水素原子；炭素数1～10の置換または無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基；又はハロゲン原子を表す。又、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は互いに結合して1または2以上の環を形成してもよい。R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は互いに同じでも異なってもよい。n個のR<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はそれぞれ独立で、互いに同じでも異なってもよい。nは1～7の整数である。)

環状ラクトンの具体例としてはε-カプロラクトン、トリメチル-ε-カプロラクトン、モノメチル-ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、ウンデカノイック ガ-又はδ-ラクトン、ジヒドロ-3-メトキシ-4, 4-ジメチル-2(3H)-フラノン、2-オキサ

ビシクロ[3.3.0]オクタノン、2-オキサビシクロ[3.3.0]オクトー-6エン-3-オン、フタリド、5, 5-ペンタメチレンテトラヒドロ-ピラン-2-オン等が挙げられる。

本発明でカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの反応時に使用しうる酸性触媒としては、テトラエチルチタネート、テトラブロピルチタネート、テトラブチルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸第一スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレート、モノ-*n*-ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等のルイス酸、および硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂などのブレンステッド酸が挙げられるが、反応液への溶解性や取り扱いやすさの面から

-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、硫酸が望ましい。

酸性触媒の使用量はカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計100重量部に対し0.1~20重量部が好ましく、さらに好ましくは1~10重量部である。触媒の使用量が0.1重量部未満では反応が著しく遅く、反応時間が長くなることで品質が悪化する可能性があり、又、経済的でもない。逆に20重量部以上では反応時間は短くなるが、副反応生成物が増加して品質に悪影響を与えるので好ましくない。

本発明でカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを反応させる時に添加する水は、水として添加するものであっても、化合物中に結晶水として含まれるものであってもよい。その水の量は、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計100重量部に対し、好ましくは1~50重量部であり、さらに好ましくは2~10重量部である。

反応時に添加する水の量が、ラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計100重量部に対して1重量部より少ないとカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体の転化速度が充分ではなく反応時間が長くなり、逆に50

重量部以上の場合、生成物の加水分解が進みすぎるため、減圧脱低沸（反応）の所要時間が長くなるので望ましくない。

本発明では反応時に添加する水の量を上記範囲することにより、上記未満の場合に対して、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体の転化率を5%以上、好ましくは10%以上、さらに好ましくは15%以上向上させることができる。

本発明においては、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンとの反応時に適切な溶媒を使用してもよく、生成物と副反応を起こさない範囲のものであれば、使用する溶媒の種類には特に制限はない。

カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体に対する環状ラクトンの使用量は目的とするラクトン系ポリエステル不飽和单量体の分子量に応じて決まる量であり、また添加する水の量、触媒量、溶媒量によっても変化するが、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体100重量部に対し環状ラクトン5～2000重量部が好ましい。

本発明においてカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンとの反応は、まず常圧或いは加圧下において実施され、続いて、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体の転化速度が小さくなった時点より、徐々に反応器内を減圧して過剰の未反応のカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体、および水を減圧留去し、副生した水開始ラクトンオリゴマーとカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体との脱水縮合が充分に進行して水開始ラクトンオリゴマーの量が無視できる程度まで減少した時点で触媒を失活させて終了する。

この水添加反応工程と減圧脱低沸（反応）工程の反応温度は0℃～150℃、好ましくは60～120℃である。反応温度が0℃未満では反応速度が著しく遅

く、経済的でない。逆に、150℃以上ではラジカル重合性不飽和単量体同士の重合反応が著しく生じるので、いずれも好ましくない。尚、反応雰囲気は空気流通下で差し支えないが、安全上の問題や着色等を避けるために原料および生成物のラジカル重合性不飽和基がラジカル重合しない程度に酸素濃度を低下させてもよい。又、必要に応じて、反応時には各種重合禁止剤を添加することができる。

反応終了後、未反応のカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体の除去処理を行い、ラクトン系ポリエステル不飽和単量体が製造される。

尚、上記カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体の除去処理後、或いは、除去処理操作中に、精製工程を加えてもよい。精製工程としては、例えば反応触媒としてp-トルエンスルホン酸を使用した場合は、水酸化ナトリウムを含んだ溶液等を添加して触媒を中和失活させる際に生じる塩を、トルエンなどの有機溶媒に希釈して濾過や水洗浄により除去することや、活性炭等を用いて脱色操作することが挙げられる。

本発明の製造方法で得られた末端カルボキシル基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体は、合成樹脂原料あるいは組成物の構成成分として好適に使用できる。具体例としては、各種半導体やプリント基板などに使用されるレジストインク組成物、光学フィルター、プリズム、鏡、写真材料等の光学用品、蛍光灯、水銀灯等の光源用部材、精密機械、電子電気機器用部材、各種ディスプレーから発生する電磁波等の遮断用材、ガラス代替品とその表面コーティング材、住居、施設、輸送機器等の窓ガラス、採光ガラス及び光源保護ガラス用のコーティング材、住居、施設、輸送機器、自動車等の内外装材及び内外装用塗料、食品、化学品、薬品等の容器又は包装材、農工業用シート又はフィルム材、印刷物、染色物、スポーツウェア、ストッキング、帽子等の衣料用繊維製品及び繊維、カーテン、絨毯、壁紙等の家庭用内装品、プラスチックレンズ、コンタクトレンズ等の光学

材料、テープ、インク等の文房具、標示板、標示器等とその表面コーティング材、等に使用することができる。

### 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでない。

なお、以下、%は重量%を示す。

#### (実施例1)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸4002g(55.5モル)、4-メトキシフェノール(MEHQ)0.89g(7.2ミリモル)および純水100g(5.5モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物157g(0.8モル)を混合し、内部温度80℃に昇温した後、ε-カプロラクトン634g(5.6モル)を4時間かけて添加し、さらに同温で4時間攪拌した。この後、内部温度を80℃に保ち攪拌を継続しつつ、徐々に減圧し、200mmHg～70mmHgまで1時間かけて徐々に減圧し、さらに50mmHgにて20分間、30mmHg～20mmHgで20分間減圧脱低沸した。この時点で仕込んだ水の量の6倍程度の重量の留出液量を確認した。<sup>1</sup>H-NMR分析の結果、留出液中にはε-カプロラクトンおよびその加水分解物である6-ヒドロキシカプロン酸は検出されず、水/アクリル酸=1/5の混合物であった。この後、反応液を30℃まで冷却し、反応液にNaOH33.04g(0.8モル)を10%水溶液として添加した。続いて、反応液にトルエン4.0Lを添加し、純水2.5Lで3回洗浄後、有機層溶液をロータリーエバボレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られた淡黄色オイル状反応生成物は1216gであった。生成物のテトラヒドロフラン溶離液をGPCで分析した結果を図1に示した。GPCピークプロファイル解析の結果、ポリエチレングリ

コール換算で数平均分子量 ( $M_n$ ) が 269、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 290 であることが判明した。得られた生成物の  $^1H$ -NMR スペクトルを図 2 に示した。 $^1H$ -NMR スペクトルの積分値から計算したところ、アクリル酸に対する平均的な  $\epsilon$ -カプロラクトンの付加モル数は 1.15 であった。又、JIS K 0070 に記載の測定法に準拠して測定したところ、酸価は 272.2 mg KOH/g、水酸基価は 0.8 mg KOH/g であった。

#### (実施例 2)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製プラスコに、メタクリル酸 4779 g (55.5 モル)、MEHQ 0.89 g (7.2 ミリモル) および純水 100 g (5.5 モル)、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 182.7 g (0.96 モル) を混合し、内部温度 80 ℃ に昇温した後  $\epsilon$ -カプロラクトン 634 g (5.5 モル) を 4 時間かけて添加し、さらに同温で 4 時間攪拌した。この後、一旦温度を室温まで下げ、除々に減圧して 100~80 mmHg にしたあと、内部温度を 80 ℃ まで 60 分かけて徐々に昇温し、さらに 50 mmHg まで減圧して 5 時間減圧脱低沸し、1436 g の留出液を確認した。この後、反応液を 30 ℃ まで冷却し、反応液に NaOH 38.49 g (0.96 モル) を 10% 水溶液として添加した。これにトルエン 4.0 L を添加し、純水 2.5 L で 3 回洗浄した。こうして得られた有機層溶液をロータリーエバポレーターを用いて 20 mmHg で 3410 g まで濃縮した。得られた濃縮溶液のうち、728 g をさらにロータリーエバポレーターで 5 mmHg にて減圧濃縮、脱低沸後ガラスフィルターで濾過した。得られたオイル状反応生成物は 337 g であった。生成物のテトラヒドロフラン溶離液を GPC で分析した結果を図 3 に示した。GPC ピークプロファイル解析の結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量 ( $M_n$ ) が 270、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 295 であることが判明した。得られた生成物の  $^1H$ -NMR スペクトルを図 4 に示した。 $^1H$ -NMR スペク

トルの積分値から計算したところ、アクリル酸に対する平均的な  $\varepsilon$  - カプロラクトンの付加モル数は 1.56 であった。又、酸価は 319. 1 mg KOH/g、水酸基価は 0.0 mg KOH/g であった。

(実施例 3)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸 1200 g (16.5 モル)、 $\varepsilon$  - カプロラクトン 1520 g (13.5 モル)、MEHQ 2.32 g (18.7 ミリモル) および純水 95.8 g (5.3 モル) の混合物に、p - トルエンスルホン酸 1 水和物 95.8 g (0.5 モル) を 30 分間かけて添加し、内部温度 80 °C に昇温して同温で 4 時間攪拌した。この後、反応温度を 80 °C に保ち攪拌を継続しつつ、200 mmHg ~ 70 mmHg まで 1 時間 20 分かけて徐々に減圧し、さらに 50 mmHg にて 20 分間、30 mmHg ~ 20 mmHg で 20 分間減圧脱低沸した。この時点では仕込んだ水の量の 3 倍程度の重量の留出液量を確認した。この後、反応液を 30 °C まで冷却した。反応液に NaOH 20.2 g (0.5 モル) を 10% 水溶液として添加した。反応液にトルエン 4.0 L を添加し、純水 2.7 L で 3 回洗浄後、溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られたオイル状反応生成物は 1964 g であった。また酸価は 198 mg KOH/g、水酸基価は 3.0 mg KOH/g であり、E 型粘度計を用いて測定したところ粘度は 1.15 cps (25 °C) であることが判明した。色相評価結果はガードナー 2 であった。生成物のテトラヒドロフラン溶離液を GPC で分析した結果を図 5 に示した。GPC ピークプロファイル解析の結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量 ( $M_n$ ) が 438、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 568、また  $M_w/M_n$  が 1.30 であることが判明した。得られた生成物の  $^1$ H-NMR スペクトルを図 6 に示した。 $^1$ H-NMR スペクトルの積分値から計算したところ、アクリル酸に対する平均的な  $\varepsilon$  - カプロラクトンの付加モル数は 2.03 であった。

## (実施例4)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸400.0 g (5.55モル)、および純水28.1 g (1.56モル)、MEHQ 0.442 g (3.56ミリモル)、p-トルエンスルホン酸1水和物30.1 g (0.158モル)を入れ、内部温度80℃に昇温して同温で攪拌しつつ、 $\epsilon$ -カプロラクトン507.0 g (4.44モル)を4時間かけて滴下した。反応温度を80℃に保ち攪拌を継続しつつ、さらに4時間攪拌した後、200 mmHg～70 mmHgまで1時間20分かけて徐々に減圧し、さらに50 mmHgにて20分間、30 mmHg～20 mmHgで20分間減圧脱低沸した。この時点で仕込んだ水の量の3倍程度の重量の留出液を確認した。この後、反応液を30℃まで冷却し、10%NaOH水溶液6.65 g (0.166モル)を添加した。反応液にトルエン1.3 Lを添加し、純水0.9 Lで3回洗浄後、溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られたオイル状反応生成物は1678.1 g であり、<sup>1</sup>H-NMRによる分析の結果、アクリル酸1モルに対し $\epsilon$ -カプロラクトンが平均2.03モル付加しており、また、仕込みアクリル酸のうち、36.8%が $\epsilon$ -カプロラクトンと反応したことが判明した。生成物のテトラヒドロフラン溶離液をGPCで分析した結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量 (Mn) が433、重量平均分子量 (Mw) が563、またMw/Mnが1.30であることが判明した。酸価は195.2 mg KOH/g、水酸基価は3.3 mg KOH/gであった。得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図7に示した。

## (比較例1)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸400.0 g (5.55モル)、MEHQ 0.442 g (3.

5.6ミリモル)、p-トルエンスルホン酸1水和物30.1g(0.158モル)を入れ、内部温度80℃に昇温して同温で攪拌しつつ、ε-カプロラクトン507.0g(4.44モル)を4時間かけて滴下した。反応温度を80℃に保ち攪拌を継続しつつ、さらに2時間攪拌した。この後、反応液を30℃まで冷却し、10%NaOH水溶液6.65g(0.166モル)を添加した。反応液にトルエン1.3Lを添加し、純水0.9Lで3回洗浄後、溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られたオイル状反応生成物は1651.7gであり、<sup>1</sup>H-NMRによる分析の結果、アクリル酸1モルに対しε-カプロラクトンが平均3.09モル付加しており、また、仕込みアクリル酸のうち、24.5%だけがε-カプロラクトンと反応したことが判明した。

生成物のテトラヒドロフラン溶離液をGPCで分析した結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量(M<sub>n</sub>)が569、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が842、またM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.48であることが判明した。酸価は150.6mgKOH/g、水酸基価は4.0mgKOH/gであった。得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図8に示した。

実施例4および比較例1の反応生成物中のアクリル酸転化率を図9に示す。この図より、実施例4では、比較例1に較べて、アクリル酸の転化率は、ε-カプロラクトンの滴下終了時、反応2時間後、脱低沸(反応)後のいずれにおいても10%以上高いことが判った。

実施例4および比較例1の、触媒のアルカリ中和、水洗、乾燥後の生成物の結果を表1に示す。この表より、アクリル酸/ε-カプロラクトンの仕込み比率が同じであるにもかかわらず、反応時に十分な量の水を共存させた実施例4では、アクリル酸の転化率が約1.5倍と大きく向上すること、およびカプロラクトン付加モル数が同2/3と、従来法である比較例1よりも低分子量のものが製造できることが分かる。

表1

	反応時共存水*1	アクリル酸転化率*2	カプロラクトン付加モル数
比較例1	0. 3重量部	24. 5%	3. 09
実施例4	3. 4重量部	36. 7%	2. 03

\* 1) アクリル酸と  $\epsilon$  - カプロラクトンの合計を 100 重量部とした場合の量

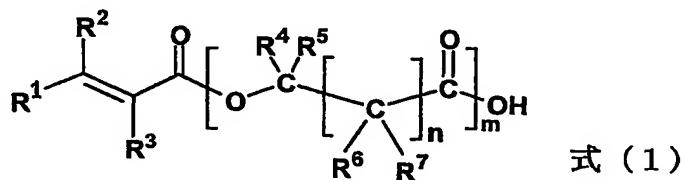
\* 2) 反応生成物中のラクトンと結合したアクリル酸ユニットの重量を  $^1\text{H-NMR}$  積分値より計算で求め、これと仕込みアクリル酸重量とから計算された値。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、実用的な品質の末端カルボキシル基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体を低成本で製造できる。

## 請求の範囲

1. カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンとを、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体と環状ラクトンとの合計 100 重量部に対し 1 ~ 50 重量部の水を添加の上、酸性触媒を用いて反応させ、続いて減圧脱低沸条件下に脱水反応を行うことにより、副生した水開始ラクトンオリゴマーとカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体との間にエステル結合を形成させて水酸基価を 5.0 mg KOH/g 以下まで低減することを特徴とする、構造式 (1) のラクトン系ポリエステル不飽和单量体の製造方法。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコキシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基、ハロゲン原子より選ばれる置換基を表す。又、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は互いに結合して 1 または 2 以上の環を形成してもよい。n は 1 から 7 の整数、m は 1 から 100 の整数である。)

2. カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和单量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びイタコン酸からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1 記載のラクトン系ポリエステル不飽和单量体の製造方法。

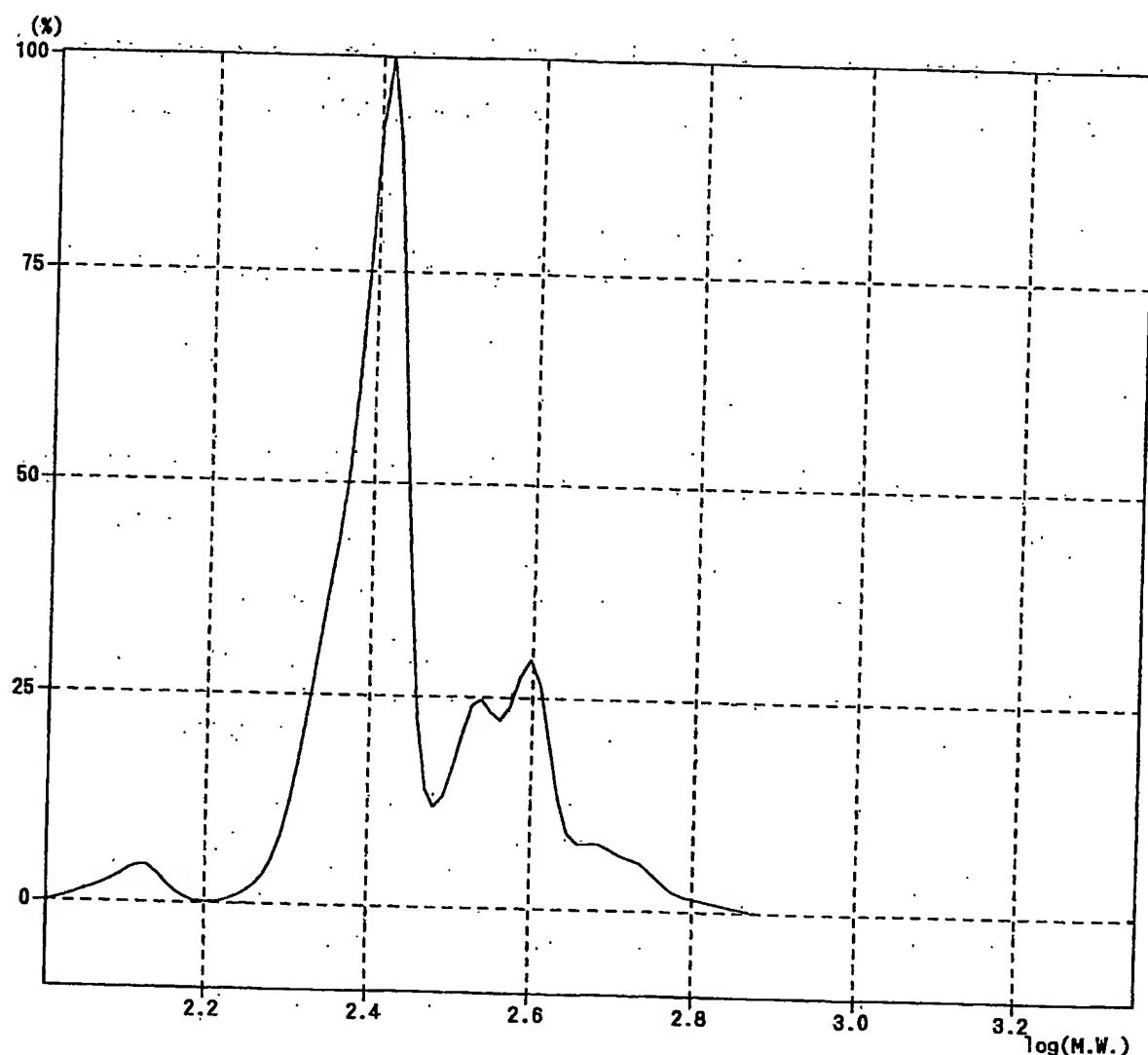
3. 環状ラクトンが、ε-カプロラクトン、トリメチル-ε-カプロラクトン、モノメチル-ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン及びδ-バレロラクトンからなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1 又は 2 に記載のラクトン系ポリエステル不飽和单量体の製造方法。

4. カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体の残存下に減圧脱低沸条件下に脱水反応を行うことにより、添加した水により副生した水開始ラクトンオリゴマーとカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体との間にエステル結合を形成させて水酸基価を5. 0 mg KOH/g 以下まで低減する請求項1～3のいずれか1項に記載のラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造方法。

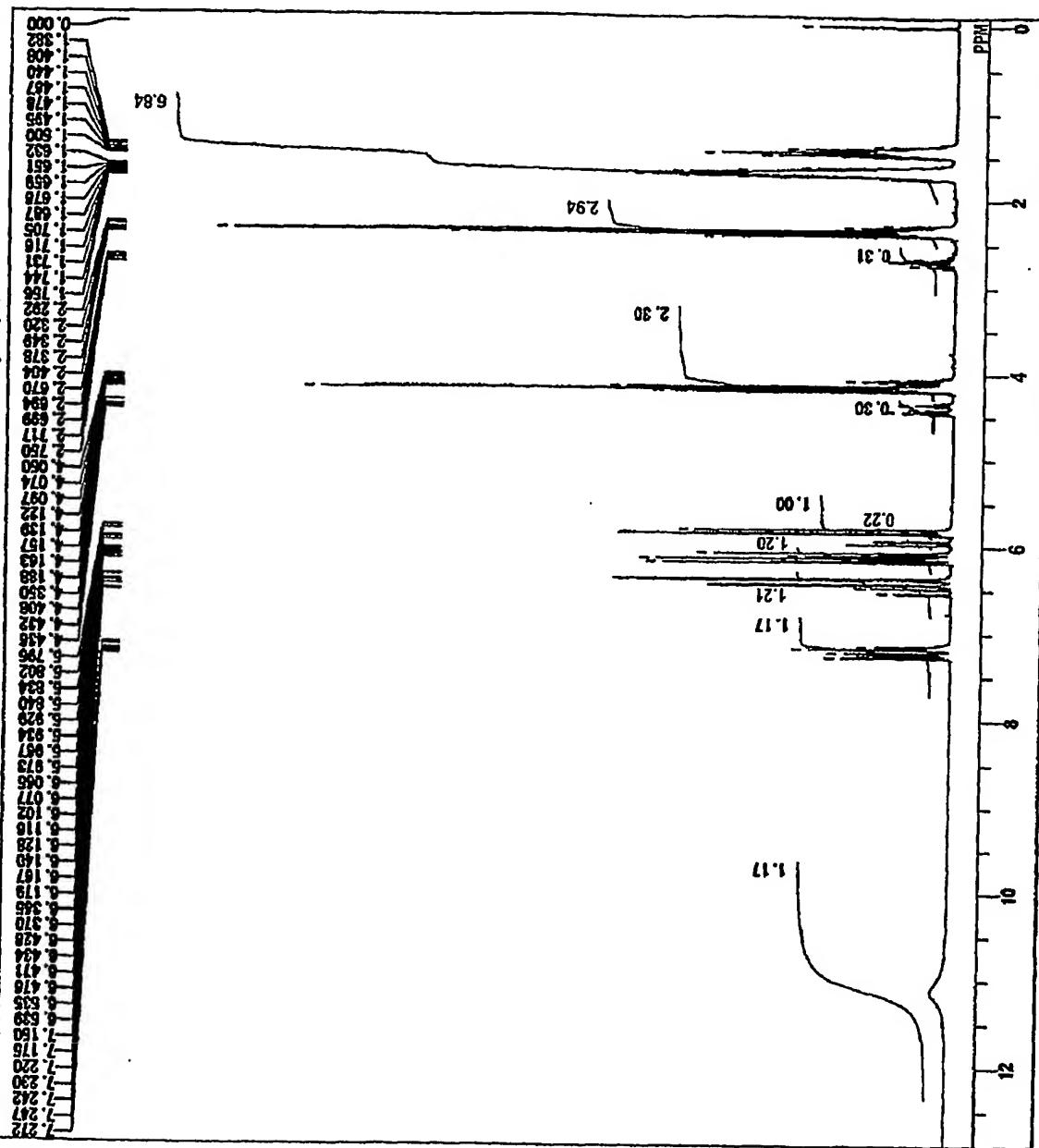
1 / 10

第1図

実施例1で得られた生成物のGPCピークプロファイル



2 / 10

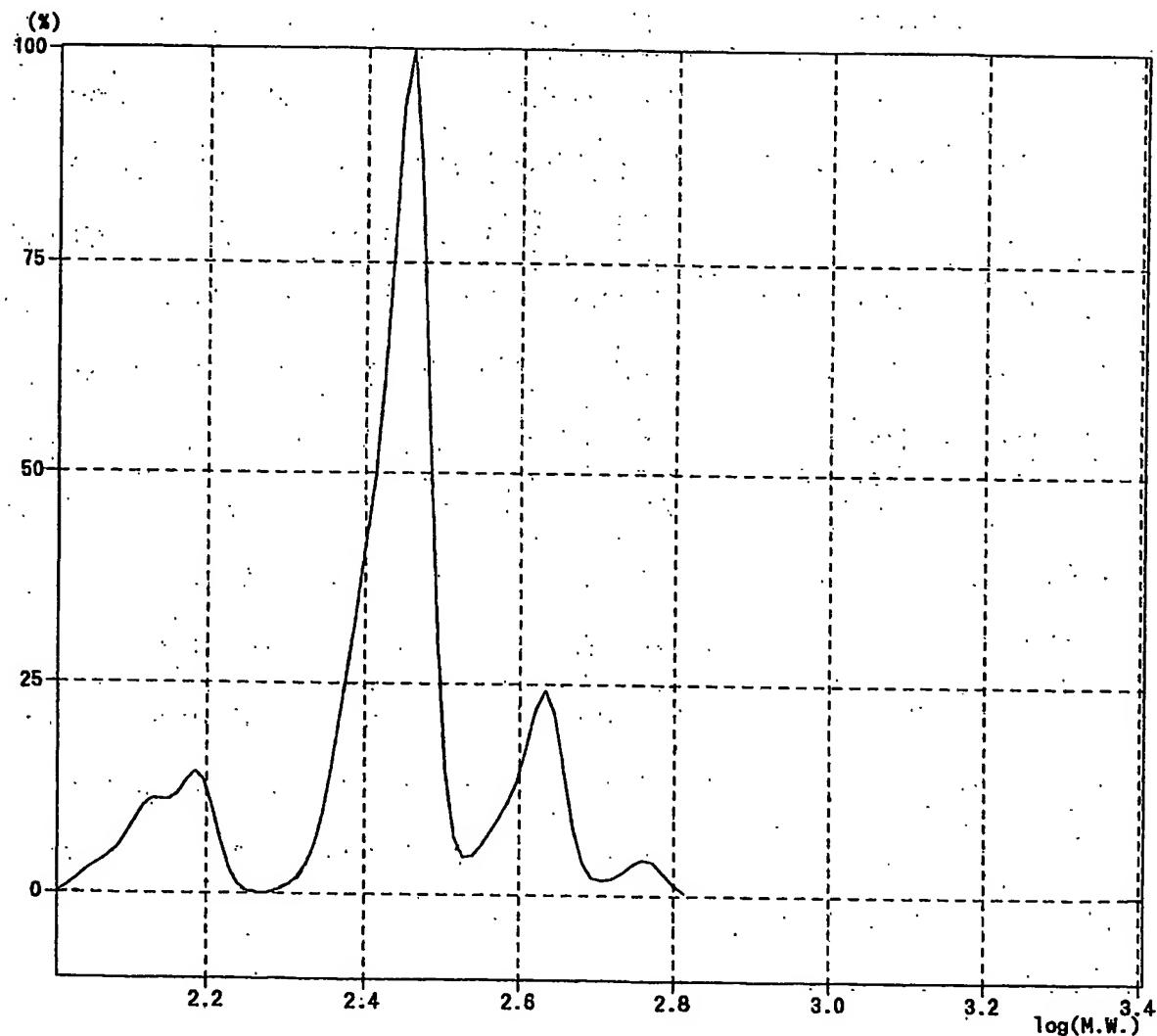
第2図 実施例1で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

差替え用紙(規則26)

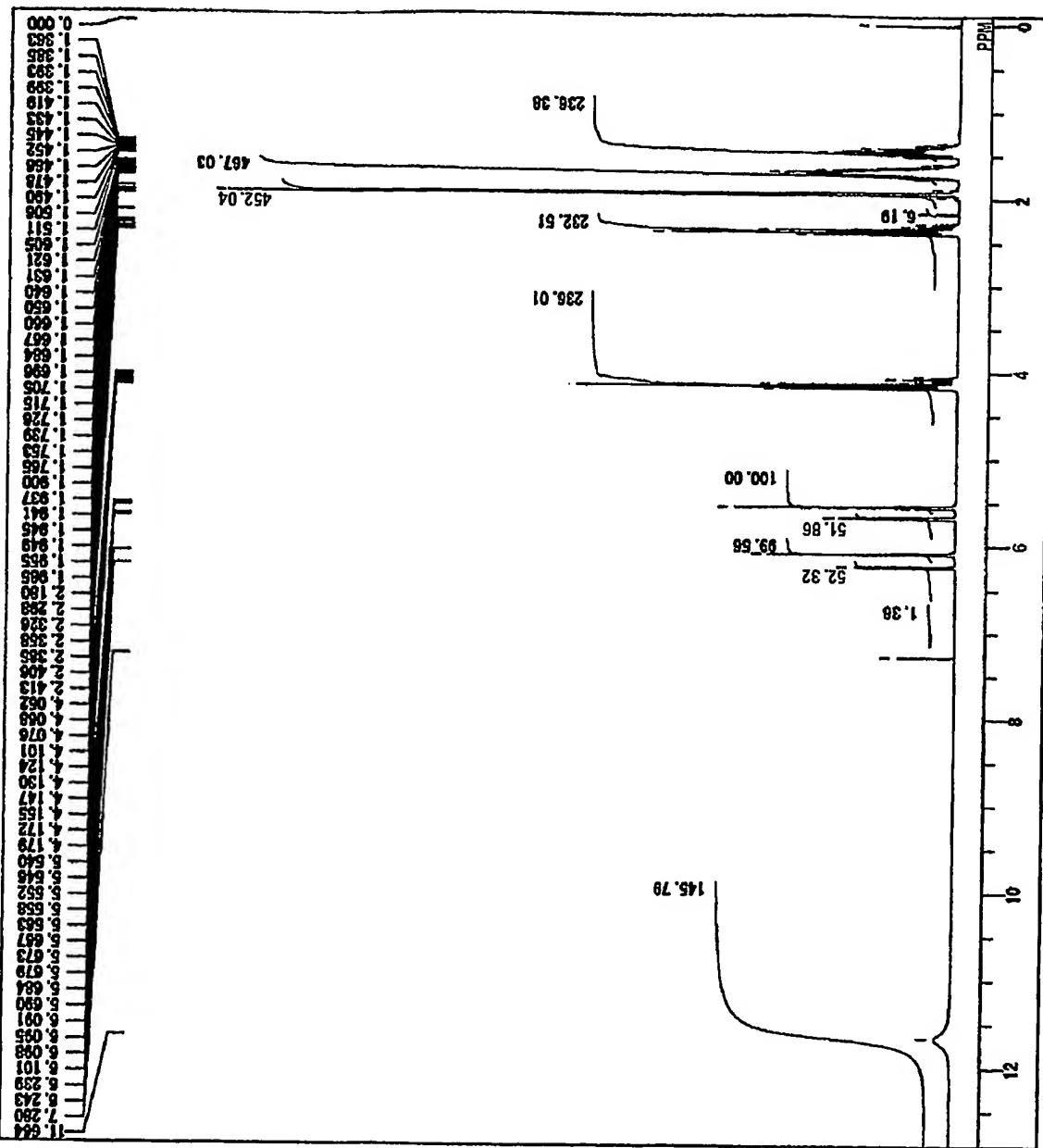
3 / 10

第3図

実施例2で得られた生成物のG P C ピークプロファイル



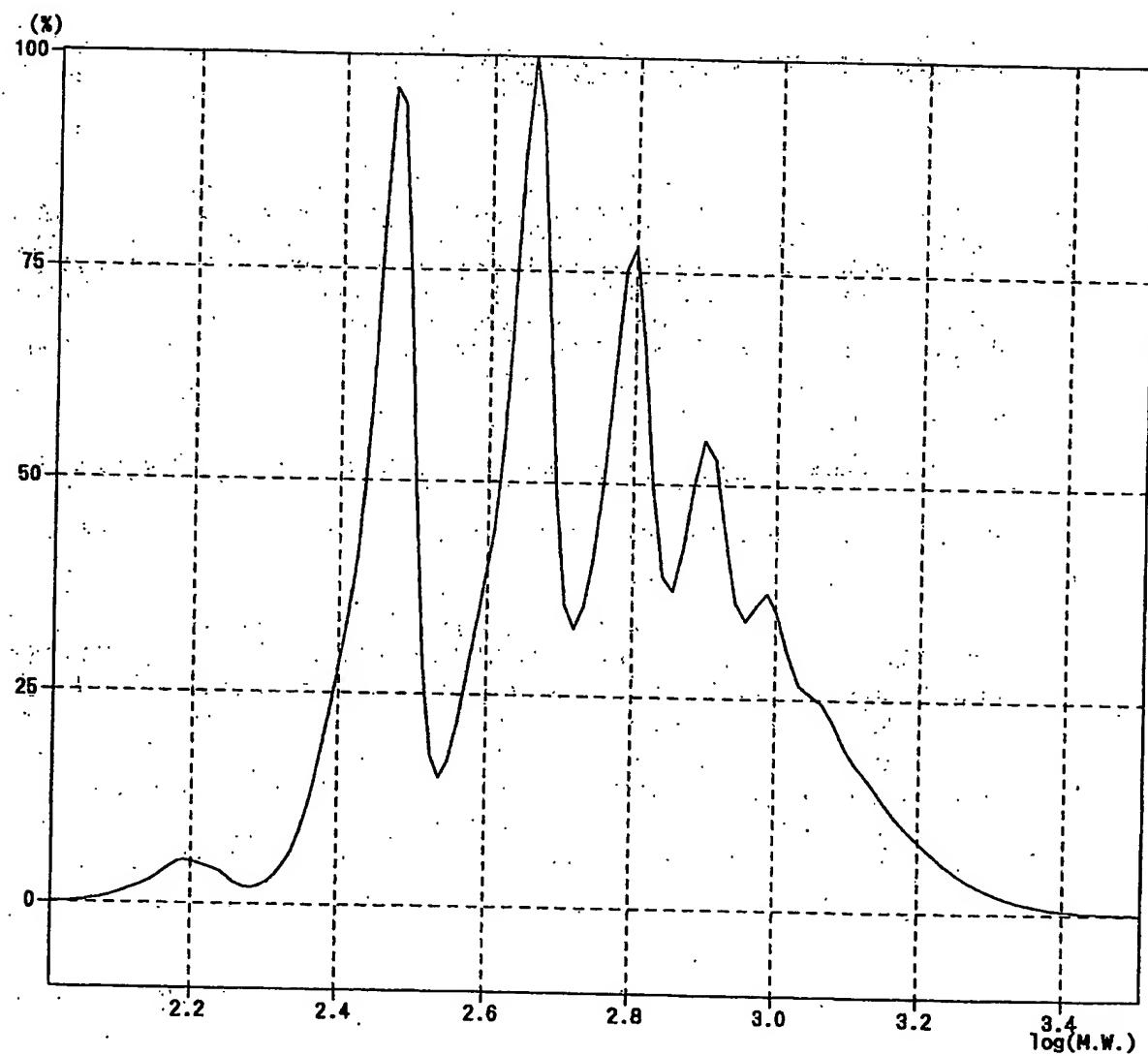
4 / 10

第4図 実施例2で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

5 / 10

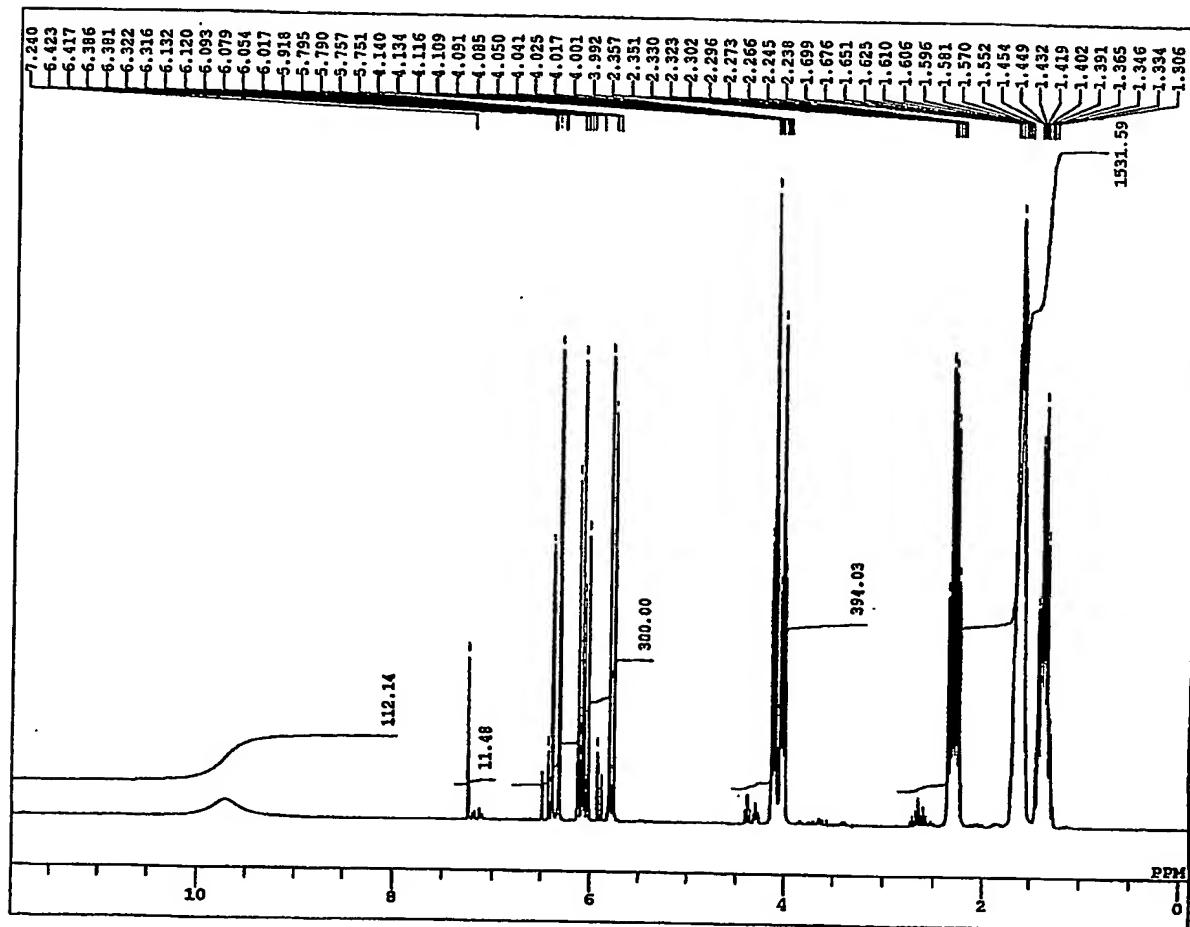
第5図

実施例3で得られた生成物のGPCピークプロファイル



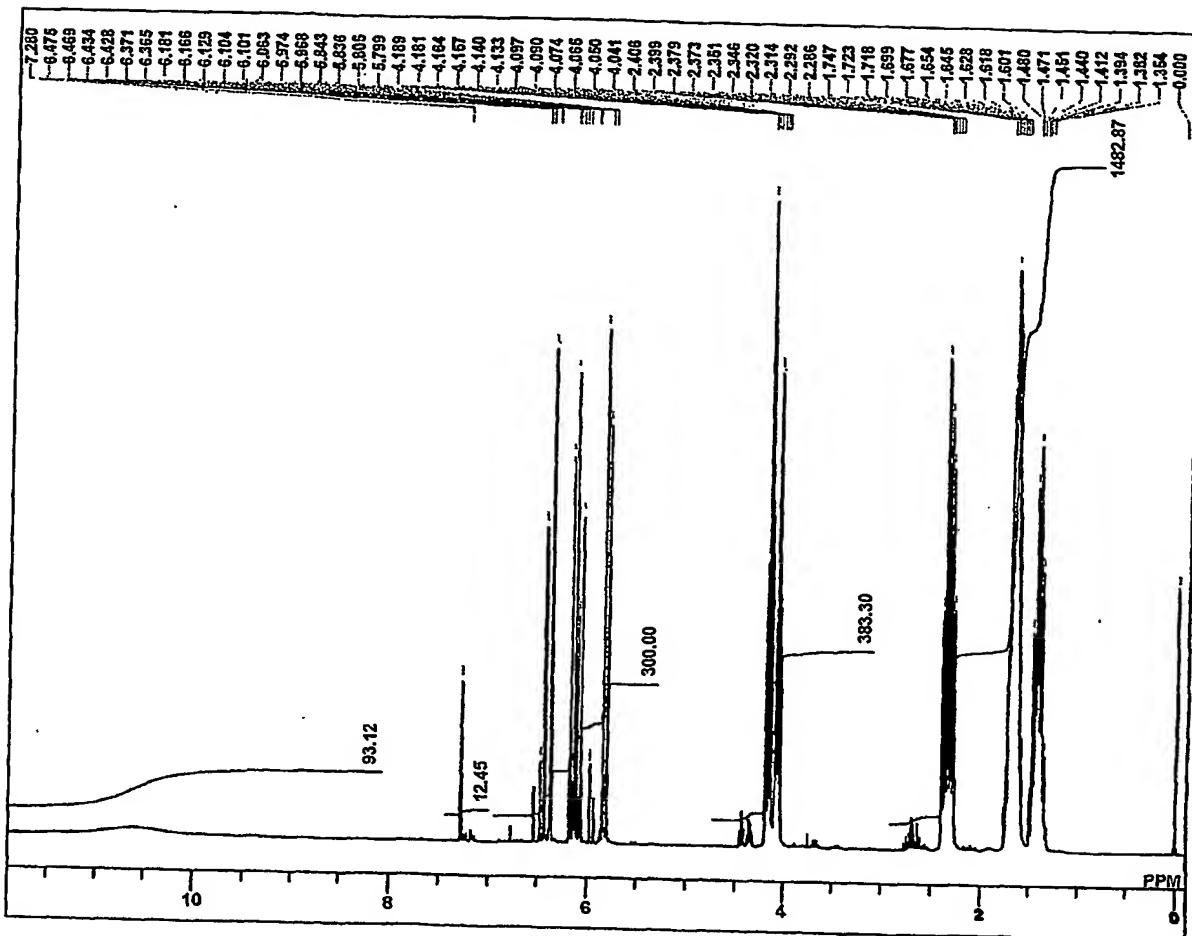
6 / 10

第6図

実施例3で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

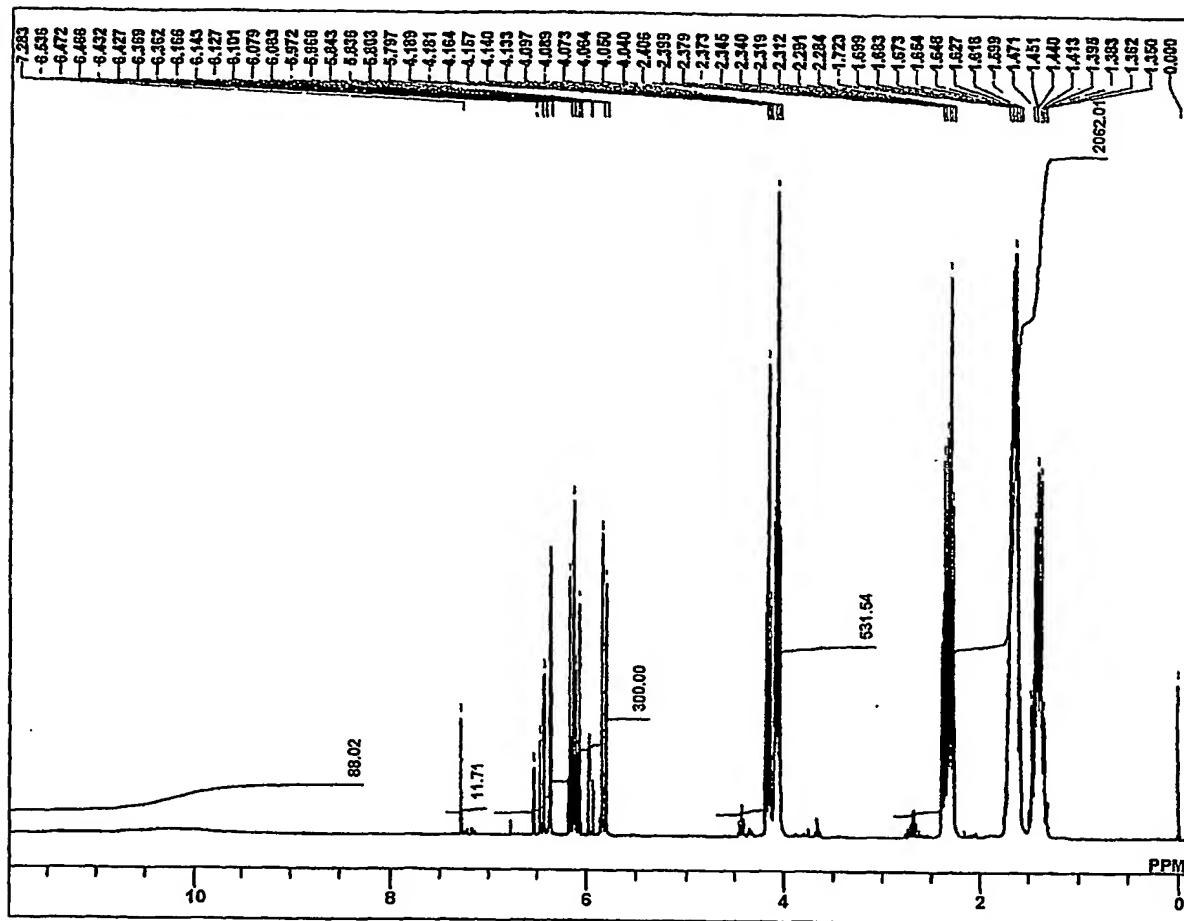
7 / 10

第7図

実施例4で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

8 / 10

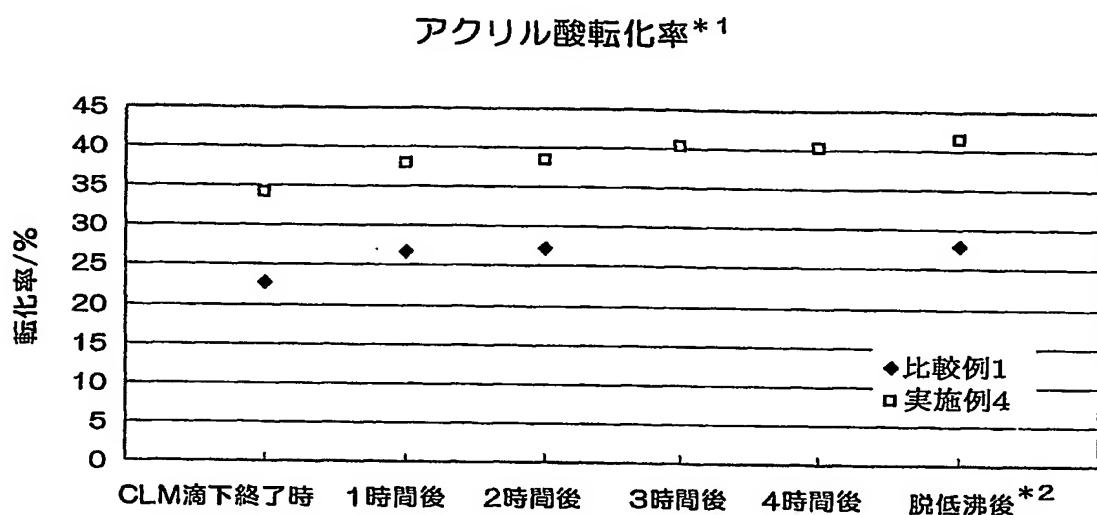
第8図

比較例1で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

9 / 10

第9図

実施例4及び比較例1の合成時の残アクリル酸量の経時変化の比較プロット



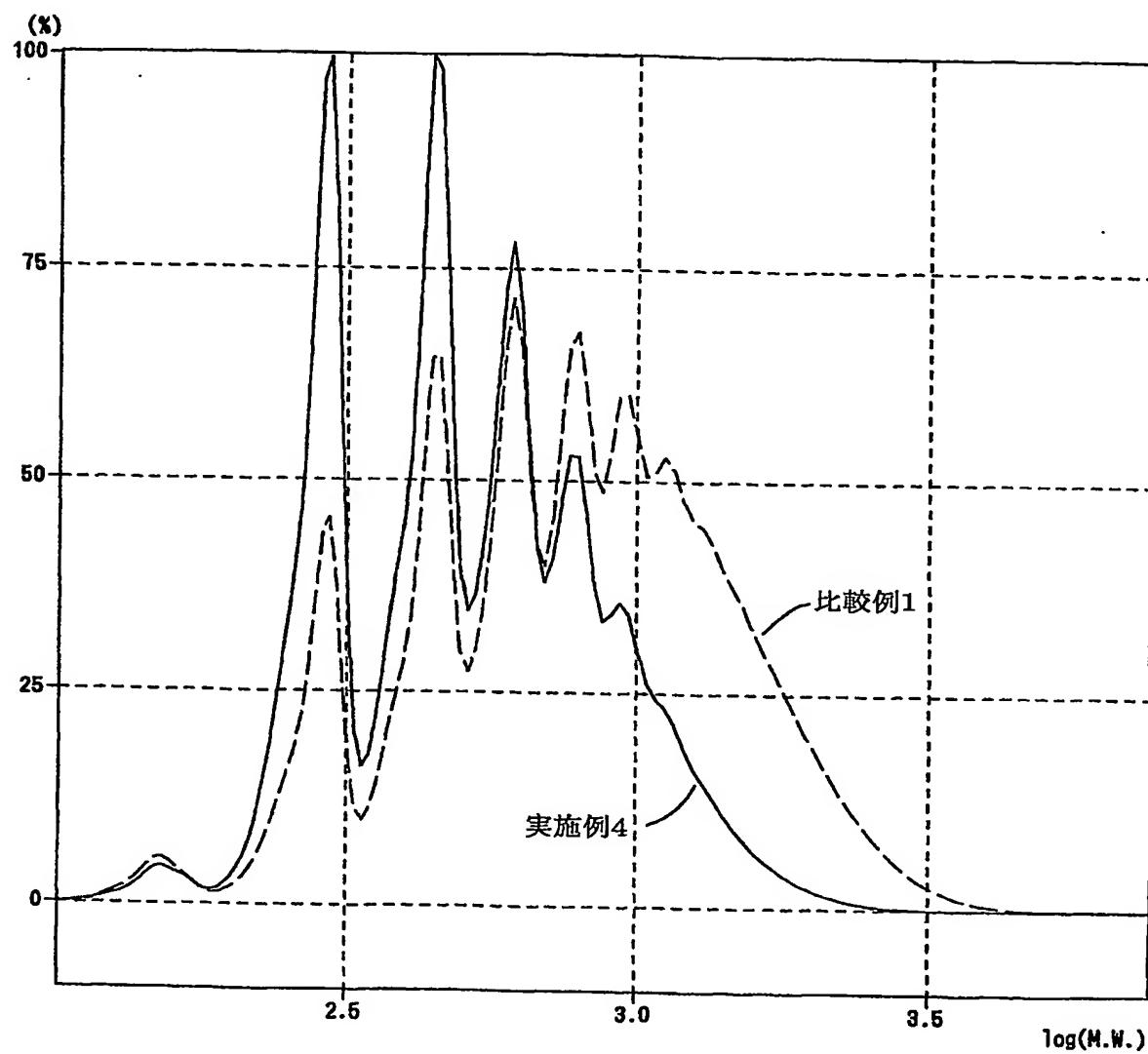
\* 1 GC分析値

\* 2 脱低沸後の最終品の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル積分値を用いて、  
計算により求められた値。

10 / 10

第10図

実施例4及び比較例1で得られた生成物のGPCピークプロファイルの比較



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/008175

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C67/10, 69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C67/00-67/62, 69/54, C08G63/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/40329 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 07 June, 2001 (07.06.01), Claims; examples & EP 1227113 A1 & JP 2002-88021 A	1-4
A	JP 2000-297061 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 6-172262 A (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 June, 1994 (21.06.94), Claims; examples (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 August, 2004 (17.08.04)

Date of mailing of the international search report  
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008175

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-67446 A (Toa Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 April, 1985 (17.04.85), Claims; examples (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07C67/10, 69/54

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C07C67/00-67/62, 69/54, C08G63/00-64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/40329 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 2001.06.07, Claims, Examples & EP 1227113 A1 & JP 2002-88021 A	1-4
A	JP 2000-297061 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2000.10.24, 特許請求の範囲、実施例(ファミリーなし)	1-4
A	JP 6-172262 A (東亞合成化学工業株式会社) 1994.06.21, 特許請求の範囲、実施例(ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.08.2004

国際調査報告の発送日

31.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4H 9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 60-67446 A(東亜合成化学工業株式会社)1985.04.17, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-4